

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01D 53/68, 53/50, B01J 20/04		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/19835 (43) Date de publication internationale: 27 juillet 1995 (27.07.95)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP95/00116 (22) Date de dépôt international: 12 janvier 1995 (12.01.95) (30) Données relatives à la priorité: MI94A000078 20 janvier 1994 (20.01.94) IT (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du Prince Albert 33, B-1050 Bruxelles (BE). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): FAGIOLINI, Nilo [IT/IT]; Via Della Repubblica, 9/B, I-57013 Rosignano-Solway (IT). (74) Mandataires: ANTHOINE, Paul etc.; Solvay (Société Anonyme), Dept. de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).		(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(54) Title: REACTIVE COMPOSITION AND METHOD FOR PURIFYING A HYDROGEN CHLORIDE-CONTAINING GAS (54) Titre: COMPOSITION REACTIVE ET PROCÉDE POUR L'ÉPURATION D'UN GAZ CONTENANT DU CHLORURE D'HYDROGÈNE (57) Abstract <p>A solid powdered reactive composition for purifying a hydrogen chloride-containing gas, including over 98 wt % of sodium bicarbonate and less than 2 wt % of sodium monocarbonate, and having a particle size distribution defined by an average particle diameter of less than 0.050 mm and a particle size slope of less than 5. Said reactive composition is useful for purifying flue gases from the incineration of household refuse.</p> <p>(57) Abrégé <p>Composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz contenant du chlorure d'hydrogène, ladite composition réactive comprenant plus de 98 % en poids de bicarbonate de sodium et moins de 2 % en poids de monocarbonate de sodium et présentant une distribution granulométrique définie par un diamètre moyen de particule inférieur à 0,050 mm et une pente granulométrique inférieure à 5. La composition réactive trouve une application dans l'épuration des fumées résiduelles de l'incinération des ordures ménagères.</p></p>			

PTO 2003-3512
S.T.I.C. Translations Branch

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Bésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TC	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Composition réactive et procédé pour
l'épuration d'un gaz contenant du chlorure d'hydrogène.

L'invention concerne l'épuration des gaz contenant du chlorure d'hydrogène.

Elle concerne plus particulièrement une composition réactive à base de bicarbonate de sodium, utilisable pour épurer un gaz en chlorure d'hydrogène.

L'incinération est une technologie qui tend à s'imposer pour l'élimination des ordures ménagères ou municipales. L'incinération des ordures ménagères s'accompagne d'une formation de fumée contenant généralement du chlorure d'hydrogène. Il est impératif d'éliminer le chlorure d'hydrogène de la fumée, avant de rejeter celle-ci dans l'atmosphère.

Un procédé connu pour épurer une fumée contenant du chlorure d'hydrogène consiste à traiter la fumée avec du bicarbonate de sodium de manière à décomposer le chlorure d'hydrogène et former du chlorure de sodium.

On a plus particulièrement proposé un procédé dans lequel du bicarbonate de sodium est injecté à l'état d'une poudre dans la fumée sortant de l'incinérateur et la fumée ainsi traitée est ensuite envoyée sur un filtre (SOLVAY & Cie, brochure TR. 895/5c-B-1-1290). Dans ce procédé connu, la fumée possède une température de 260 °C à l'endroit d'injection du bicarbonate de sodium. Celui-ci est mis en oeuvre à l'état d'une poudre calibrée, obtenue par broyage, dont 90 % en poids est à l'état de particules de diamètre inférieur à 16 µm.

En pratique, la poudre de bicarbonate de sodium mise en oeuvre dans ce procédé connu contient du monocarbonate de sodium.

On a maintenant trouvé qu'il était possible d'optimiser l'efficacité du procédé connu qui vient d'être décrit, en sélectionnant du bicarbonate de sodium de qualité bien définie.

L'invention concerne dès lors une composition réactive,

solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz contenant du chlorure d'hydrogène, ladite composition réactive comprenant plus de 98 % en poids de bicarbonate de sodium et moins de 2 % en poids de monocarbonate de sodium et présentant une distribution granulométrique définie par un diamètre moyen de particule inférieur à 0,050 mm et une pente granulométrique inférieure à 5.

Dans la composition réactive selon l'invention, le bicarbonate de sodium et le monocarbonate de sodium sont considérés à l'état anhydre.

Selon l'invention, la composition réactive comprend plus de 98 % (de préférence au moins 99 %) en poids de bicarbonate de sodium et moins de 2 % (de préférence au maximum 1 %) en poids de monocarbonate de sodium. Elle peut éventuellement comprendre d'autres impuretés accompagnant habituellement le bicarbonate de sodium du commerce, notamment du chlorure de sodium.

La composition réactive selon l'invention est un solide pulvérulent. Une caractéristique importante de la composition réactive selon l'invention réside dans sa distribution granulométrique qui est caractérisée par un diamètre moyen de particule D_m inférieur à 0,050 mm (de préférence au maximum égal à 0,030 mm) et une pente granulométrique σ inférieure à 5 (de préférence au maximum égale à 3).

Dans la composition réactive selon l'invention, le diamètre moyen D_m et la pente granulométrique σ sont définis par les relations suivantes

$$D_m = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i}, \quad \sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

dans lesquelles n_i désigne la fréquence (en poids) des particules de diamètre D_i , et D_{90} (respectivement D_{50} et D_{10}) représente le diamètre pour lequel 90 % (respectivement 50 % et 10 %) des particules de la composition réactive (exprimées en poids) ont un diamètre inférieur à D_{90} (respectivement D_{50} et D_{10}). Ces paramètres granulométriques sont définis par la méthode d'analyse par diffraction de rayons laser utilisant un appareil de mesure SYMPATEC modèle HELOS 12LA fabriqué par SYMPATEC GmbH.

La composition réactive selon l'invention est spécialement destinée à l'épuration des fumées provenant des fours d'incinération des ordures ménagères. Ces fumées contiennent généralement, en plus de chlorure d'hydrogène, du dioxyde de soufre. On a observé que la composition réactive selon l'invention réalise une épuration efficace de ces fumées, à la fois en chlorure d'hydrogène et en dioxyde de soufre.

Dans la composition réactive selon l'invention, le bicarbonate de sodium constitue le composé actif principal. La teneur en carbonate de sodium et la distribution granulométrique constituent par ailleurs deux paramètres interdépendants. D'une part, on a observé que, toutes autres choses égales, une teneur excessive en carbonate de sodium tend à provoquer une agglutination des particules de la composition réactive, réduisant l'efficacité de celle-ci. D'autre part, la distribution granulométrique de la composition réactive doit respecter un compromis, sachant qu'une granulométrie fine va favoriser la réaction avec le chlorure d'hydrogène du gaz traité, tandis qu'une granulométrie grossière va favoriser la séparation ultérieure des produits solides de la réaction. En pratique, des compositions réactives spécialement recommandées sont celles pour lesquelles la teneur pondérale en bicarbonate de sodium est de 99 à 99,9 %, la teneur pondérale en monocarbonate de sodium est de 0,1 à 1 %, le diamètre moyen de particule est de 0,010 à 0,030 mm et la pente granulométrique est de 1 à 3. Les valeurs optimum des paramètres granulométriques sont liées au moyen utilisé pour séparer les produits solides de la réaction de la composition réactive avec le chlorure d'hydrogène et, le cas échéant, le dioxyde de soufre du gaz traité. Il s'est en effet avéré que ces produits de réaction ont une distribution granulométrique directement liée à celle de la composition réactive.

Une forme de réalisation de la composition réactive selon l'invention, spécialement adaptée au cas particulier où on utilise un filtre électrostatique comme moyen de séparation des produits de réaction précités, est celle pour laquelle le diamètre moyen de particule est de 0,020 à 0,030 mm et la pente

granulométrique est de 1,25 à 2,50. Une variante préférée de cette forme de réalisation de l'invention est celle dans laquelle au moins 90 % en poids des particules ont un diamètre égal ou inférieur à 0,055 mm et au maximum 10 % en poids ont un diamètre inférieur à 0,006 mm.

Une autre forme de réalisation de la composition réactive selon l'invention, spécialement adaptée au cas particulier où on utilise un filtre du type à tissus filtrants (par exemple un filtre à manches) comme moyen de séparation mécanique des produits de réaction précités, est celle pour laquelle le diamètre moyen de particule est de 0,010 à 0,020 mm et la pente granulométrique est de 1 à 3. Une variante préférée de cette autre forme de réalisation de l'invention est celle dans laquelle au moins 90 % en poids des particules ont un diamètre égal ou inférieur à 0,035 mm et au maximum 10 % en poids ont un diamètre inférieur à 0,005 mm.

La composition réactive selon l'invention est généralement obtenue par broyage d'une poudre grossière de bicarbonate de sodium du commerce. La composition de la poudre et sa granulométrie jouent un rôle important dans la qualité de la composition réactive selon l'invention.

Selon une forme de réalisation spécialement recommandée de la composition réactive selon l'invention, celle-ci est obtenue par broyage d'une poudre qui comprend plus de 98 % (de préférence au moins 99 %) en poids de bicarbonate de sodium et moins de 2 % (de préférence au maximum 1 %) en poids de monocarbonate de sodium et qui présente une distribution granulométrique telle qu'au moins 85 % en poids de ses particules aient un diamètre inférieur à 0,500 mm et qu'au maximum 25 % en poids de ses particules aient un diamètre inférieur à 0,040 mm. Conformément à une variante préférée de cette forme de réalisation de l'invention, la poudre mise en oeuvre au broyage présente une distribution granulométrique telle que, pour 100 unités pondérales de ses particules, 85 unités aient un diamètre inférieur à 0,250 mm, de 50 à 70 unités aient un diamètre inférieur à 0,125 mm, de 30 à 50 unités aient un diamètre inférieur à

0,090 mm et moins de 25 unités aient un diamètre inférieur à 0,045 mm.

Dans la forme de réalisation spécialement recommandée qui vient d'être décrite, les conditions du broyage constituent un paramètre important. En particulier, il est important de régler le broyage pour éviter une décomposition thermique inopportune ou excessive du bicarbonate de sodium de la poudre, sous l'effet de la chaleur dégagée par le broyage. Les paramètres optimum du broyage sont directement liés à d'autres paramètres, tels que le broyeur utilisé, la granulométrie de la poudre soumise au broyage et ses teneurs en bicarbonate et en monocarbonate de sodium, la distribution granulométrique recherchée pour la composition réactive selon l'invention ainsi ses teneurs en bicarbonate et en monocarbonate de sodium. En pratique, les paramètres optimum du broyage peuvent être déterminés aisément dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

Toutes autres choses égales, la composition réactive selon l'invention présente une efficacité optimum comme réactif d'épuration d'une fumée en chlorure d'hydrogène et, le cas échéant, en dioxyde de soufre. Cette efficacité se manifeste au niveau de l'excès de composition réactive nécessaire pour décomposer une fraction définie du chlorure d'hydrogène et du dioxyde de soufre du gaz, par rapport à la quantité stoechiométrique.

La composition réactive selon l'invention trouve une application intéressante pour l'épuration des fumées résiduelles de l'incinération des ordures ménagères.

L'invention concerne dès lors également un procédé pour l'épuration d'une fumée contenant du chlorure d'hydrogène, selon lequel on introduit, dans la fumée, à une température de 125 à 600 °C, une composition réactive conforme à l'invention, contenant du bicarbonate de sodium, et on soumet ensuite la fumée à un dépoussiérage.

Dans le procédé selon l'invention, la composition réactive est introduite à l'état solide dans la fumée. En général, la composition réactive est introduite dans un courant de la fumée,

circulant à l'intérieur d'une chambre de réaction. Dans celle-ci, le bicarbonate de sodium décompose le chlorure d'hydrogène de la fumée en formant du chlorure de sodium. Le dépoussiérage de la fumée a pour fonction d'en extraire les particules de chlorure de sodium formées. Il peut être réalisé par tous moyens connus
5 appropriés, par exemple par séparation mécanique dans un cyclone, par filtration à travers un tissu filtrant ou par séparation électrostatique. Dans la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il est nécessaire de prévoir un temps de réaction
10 suffisant du bicarbonate de sodium avec le chlorure d'hydrogène de la fumée, avant de soumettre celle-ci au dépoussiérage. En pratique, il s'est révélé avantageux que le dépoussiérage soit opéré plus de 2 secondes (de préférence endéans un temps de 2,5 à 6 secondes) après la fin de l'introduction de la composition
15 réactive dans la fumée.

Le procédé selon l'invention trouve une application spécialement avantageuse pour l'épuration d'une fumée provenant de l'incinération d'ordures ménagères. Dans cette application particulière du procédé selon l'invention, le produit solide
20 recueilli du dépoussiérage comprend généralement, en plus du chlorure de sodium, du sulfate de sodium, des métaux polyvalents à l'état métallique ou combiné, ainsi que du carbonate de sodium. Ce produit solide peut être traité de la manière exposée dans la demande internationale de brevet WO 93/04983 [(SOLVAY (Société
25 Anonyme))].

Des particularités et détails de l'invention vont ressortir de la description suivantes des dessins annexés.

La figure 1 montre schématiquement une installation d'incinération d'ordures ménagères mettant en oeuvre le procédé selon
30 l'invention;

Les figures 2 et 3 sont deux diagrammes reproduisant les distributions granulométriques cumulatives de deux formes de réalisation particulières de la composition réactive selon l'invention.

35 L'installation d'incinération représentée à la figure 1 comprend un four d'incinération 1 (partiellement représenté), une

chaudière de récupération 2, une chambre de réaction tubulaire verticale 3, un dispositif de dépoussiérage 4 et une cheminée 5. Le dispositif de dépoussiérage 4 comprend un cyclone 6, suivi d'une batterie 7 de filtres électrostatiques. En variante, 5 l'installation peut comprendre un filtre à tissus filtrants, par exemple un filtre à manches, en remplacement ou en aval de la batterie de filtres électrostatiques 7.

La chambre de réaction 2 est équipée d'un injecteur 8 relié à un dispositif d'alimentation 14 d'une composition réactive.

10 Pendant l'exploitation de l'installation de la figure 1, le four d'incinération 1 génère une fumée chargée de chlorure d'hydrogène, de dioxyde de soufre et de diverses impuretés gazeuses et solides, parmi lesquelles des métaux lourds. Cette fumée quitte le four 1, traverse la chaudière 2 dans laquelle on 15 récupère une partie de sa chaleur sensible, puis débouche, via un carneau 9, dans la partie inférieure de la chambre de réaction 3, au-dessous de l'injecteur 8. L'injecteur 8 est par ailleurs alimenté avec une composition réactive pulvérulente conforme à l'invention, provenant du dispositif d'alimentation 14 dont le 20 fonctionnement sera explicité plus bas. Ainsi, dans la chambre 3, la fumée est traitée avec la composition réactive provenant de l'injecteur 8, ce qui a pour résultat de décomposer le chlorure d'hydrogène et le dioxyde de soufre de la fumée, avec formation de particules de chlorure de sodium et de sulfate de sodium. A sa 25 sortie de la chambre de réaction 3, la fumée passe dans le dispositif de dépoussiérage 4, où on sépare les matières solides qu'elle contient, en particulier les métaux lourds ainsi que le chlorure et le sulfate de sodium formés dans la chambre de réaction 3. La fumée épurée est ensuite transférée telle quelle à 30 la cheminée 5.

La composition réactive utilisée pour alimenter l'injecteur 8 provient du dispositif d'alimentation 14. Celui-ci, comprend un silo 10 contenant une poudre de bicarbonate de sodium du commerce et un broyeur 11 alimenté au départ du silo 10 par l'intermédiaire d'un distributeur vibrant 12. Le broyeur 11 est du type à 35 attrition, dans lequel l'énergie d'attrition est communiquée à la

matière à broyer par un courant d'air (Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 21, 1983, page 157). Le broyeur comporte un organe de tamisage. Il est relié à l'injecteur 8 par un conduit 13.

5 Les exemples suivants servent à illustrer l'invention.

Exemple 1.

On a procédé à l'incinération d'ordures ménagères dans une installation industrielle du type de celle décrite plus haut, en référence à la figure 1. A sa sortie du four d'incinération, la

10 fumée présentait les caractéristiques suivantes :

Composition pondérale (mg/Nm ³) :
HCl : 1300
SO ₂ : 200
Température : 250 °C
Débit : 3500 Nm ³ /h

On a par ailleurs mis en oeuvre une poudre de bicarbonate de sodium du commerce, présentant les caractéristiques suivantes :

Composition pondérale :	
NaHCO ₃ : > 99 %	
Na ₂ CO ₃ : < 1 %	
Distribution granulométrique :	
Diamètre (mm)	Fraction pondérale (%)
< 0,250	> 85
< 0,125	50 - 70
< 0,088	30 - 50
< 0,044	< 25

Cette poudre de bicarbonate de sodium du commerce a été broyée dans un broyeur à attrition RTM 300-S, fabriqué par STM s.n.c.. Le fonctionnement du broyeur a été réglé de manière à

15

obtenir une composition réactive présentant la distribution granulométrique représentée à la figure 2 et la composition pondérale suivante :

NaHCO_3 : > 99 %

5 Na_2CO_3 : < 1 %

La figure 2 reproduit la distribution granulométrique cumulative de la composition réactive recueillie du broyeur. Sur cette figure, l'échelle des abscisses représente le diamètre des particules, exprimé en microns et l'échelle des ordonnées

10 représente la fraction pondérale cumulée, exprimée en % du passé.

La composition réactive recueillie du broyage a été immédiatement injectée telle quelle dans la fumée, avec un débit correspondant sensiblement à 1,6 mole de NaHCO_3 par mole de ($\text{HCl} + \text{SO}_2$) de la fumée. La fumée traitée a ensuite été

15 dépoussiérée sur un filtre électrostatique.

On a analysé la composition de la fumée après le traitement d'épuration et dépoussiérage :

HCl : 200 mg/ Nm^3

SO_2 : 10 mg/ Nm^3

20 Exemple 2.

On a répété l'essai de l'exemple 1, avec une fumée présentant les caractéristiques suivantes à la sortie du four d'incinération :

Composition pondérale (mg/ Nm^3) :
HCl : 647
SO_2 : 100
Température : 167 °C
Débit : 36000 Nm^3/h

On a utilisé la même poudre de bicarbonate de sodium du commerce qu'à l'exemple 1. Les conditions du broyage de la poudre ont toutefois été modifiées de manière à obtenir une composition réactive présentant la distribution granulométrique cumulative

25

représentée à la figure 3 (les échelles des abscisses et des ordonnées sont identiques à celles de la figure 2) et la composition pondérale suivante :

NaHCO_3 : > 99 %

5 Na_2CO_3 : < 1 %

La composition réactive recueillie du broyage a été immédiatement injectée telle quelle dans la fumée, avec un débit correspondant sensiblement à 1,2 mole de NaHCO_3 par mole de $\text{HCl} + \text{SO}_2$ de la fumée. La fumée traitée a ensuite été dépoussiérée sur un filtre à tissus filtrants.

10

On a analysé la composition de la fumée après le traitement d'épuration et dépoussiérage :

HCl : 5 mg/ Nm^3

SO_2 : < 10 mg/ Nm^3

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Composition réactive, solide, pulvérulente pour l'épuration d'un gaz contenant du chlorure d'hydrogène, ladite composition réactive comprenant plus de 98 % en poids de bicarbonate de sodium et moins de 2 % en poids de monocarbonate de sodium et
5 présentant une distribution granulométrique définie par un diamètre moyen de particule inférieur à 0,050 mm et une pente granulométrique inférieure à 5.

2 - Composition réactive selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur pondérale en bicarbonate de sodium
10 est d'au moins 99 %, la teneur pondérale en monocarbonate de sodium est d'au maximum 1 %, le diamètre moyen de particule est au maximum égal à 0,030 mm et la pente granulométrique est au maximum égale à 3.

3 - Composition réactive selon la revendication 2, caractérisée en ce que la teneur pondérale en bicarbonate de sodium est de 99 à 99,9 %, la teneur pondérale en monocarbonate de sodium est de 0,1 à 1 %, le diamètre moyen de particule est de 0,010 à 0,030 mm et la pente granulométrique est de 1 à 3.
15

4 - Composition réactive selon la revendication 3, caractérisée en ce que le diamètre moyen de particule est de 0,020 à 0,030 mm et la pente granulométrique est de 1,25 à 2,50.
20

5 - Composition réactive selon la revendication 4, caractérisée en ce qu'elle est constituée de particules dont au moins
25 90 % en poids ont un diamètre égal ou inférieur à 0,055 mm et dont au maximum 10 % en poids ont un diamètre inférieur à 0,006 mm.

6 - Composition réactive selon la revendication 4 ou 5, présentant la distribution granulométrique cumulative représentée
30 à la figure 2.

7 - Composition réactive selon la revendication 3, caractérisée en ce que le diamètre moyen de particule est de 0,010 à 0,020 mm et la pente granulométrique est de 1 à 3.

5 8 - Composition réactive selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle est constituée de particules dont au moins 90 % en poids ont un diamètre égal ou inférieur à 0,035 mm et dont au maximum 10 % en poids ont un diamètre inférieur à 0,005 mm.

9 - Composition réactive selon la revendication 7 ou 8, présentant la distribution granulométrique représentée à la figure 3.

10 - Composition réactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, obtenues par broyage d'une poudre qui comprend plus de 98 % en poids de bicarbonate de sodium et moins de 2 % en poids de monocarbonate de sodium et qui présente une distribution granulométrique telle qu'au moins 85 % en poids de ses particules aient un diamètre inférieur à 0,500 mm et qu'au maximum 25 % en poids de ses particules aient un diamètre inférieur à 0,040 mm.

11 - Composition réactive selon la revendication 10, caractérisée en ce que la poudre présente une distribution granulométrique telle que, pour 100 unités pondérales de particules, 85 unités aient un diamètre inférieur à 0,250 mm, de 50 à 70 unités aient un diamètre inférieur à 0,125 mm, de 30 à 50 unités aient un diamètre inférieur à 0,090 mm et moins de 25 unités aient un diamètre inférieur à 0,045 mm.

12 - Composition réactive selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que la poudre comprend au moins 99 % en poids de bicarbonate de sodium et au maximum 1 % en poids de monocarbonate de sodium.

13 - Composition réactive selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, pour l'épuration d'une fumée résiduaire de l'incinération d'ordures ménagères.

14 - Procédé pour l'épuration d'une fumée contenant du chlorure d'hydrogène, selon lequel on introduit dans la fumée, à une température de 125 à 600 °C, une composition réactive conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 13 et on
5 soumet ensuite la fumée à un dépoussiérage.

15 - Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le dépoussiérage comprend une séparation électrostatique et en ce que la composition réactive que l'on introduit dans la fumée est conforme à l'une quelconque des revendications 4 à 6.

10 16 - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le dépoussiérage comprend une filtration à travers un tissu filtrant et en ce que la composition réactive que l'on introduit dans la fumée est conforme à l'une quelconque des revendications 7 à 9.

15 17 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisé en ce que le dépoussiérage de la fumée est opéré plus de 2 secondes après la fin de l'introduction de la composition réactive dans la fumée.

20 18 - Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le temps écoulé entre la fin de l'introduction de la composition réactive dans la fumée et le dépoussiérage est de 2,5 à 6 secondes.

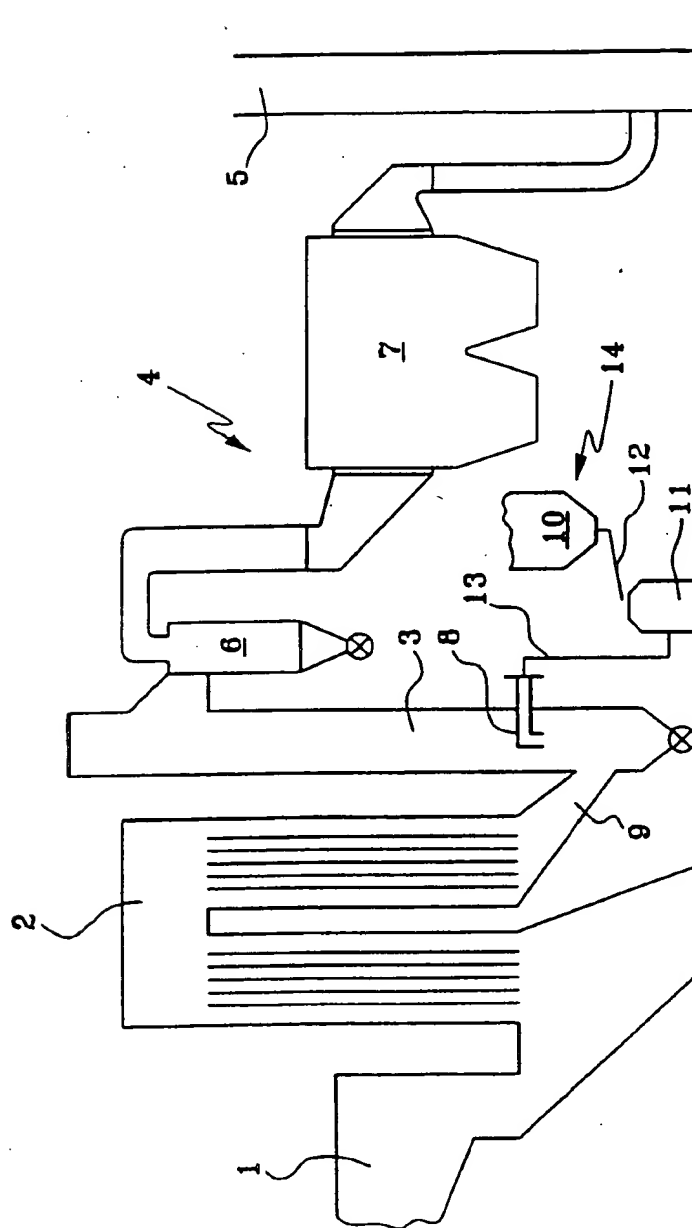


FIG. 1

- 2/3 -

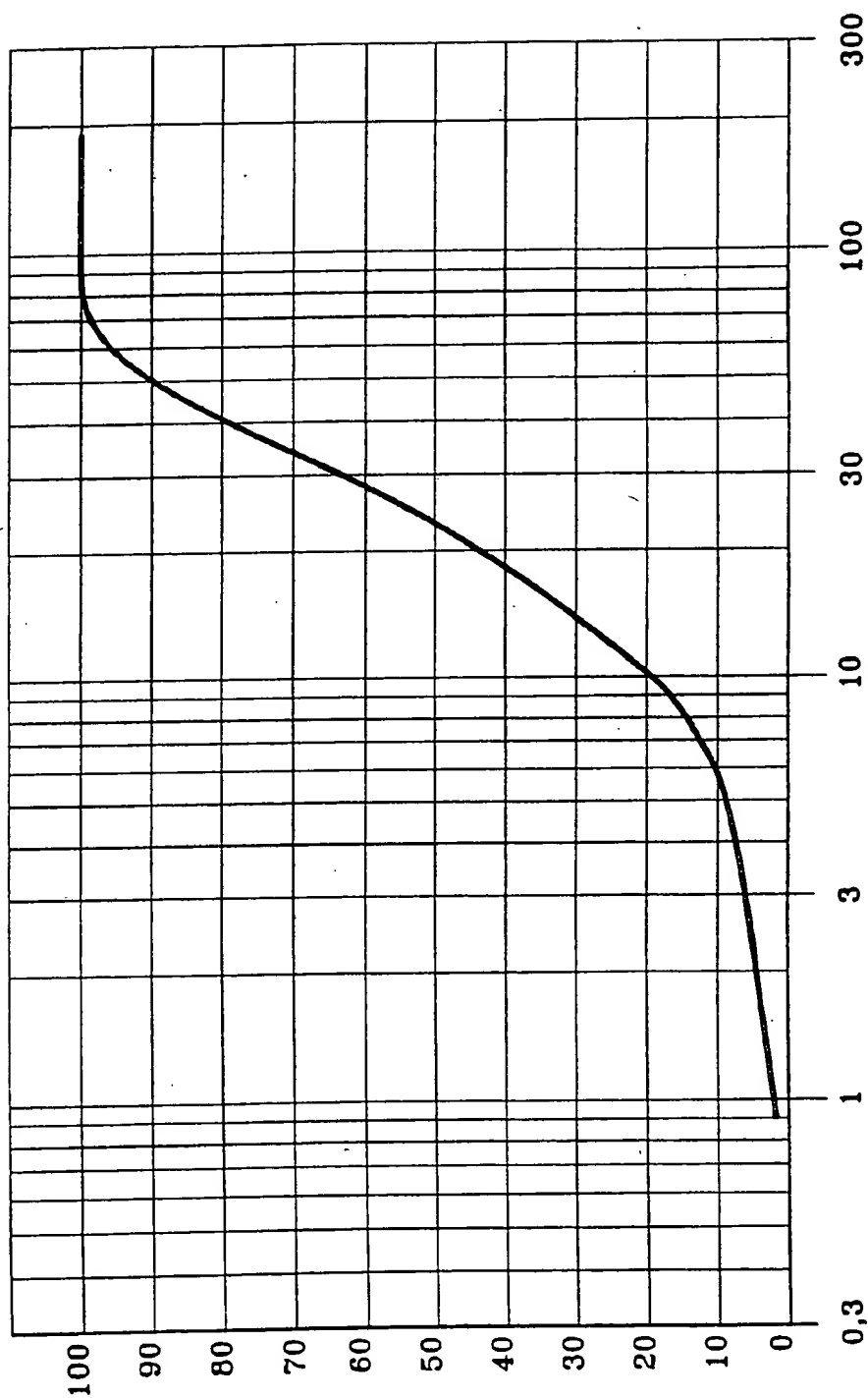


FIG. 2

- 3/3 -

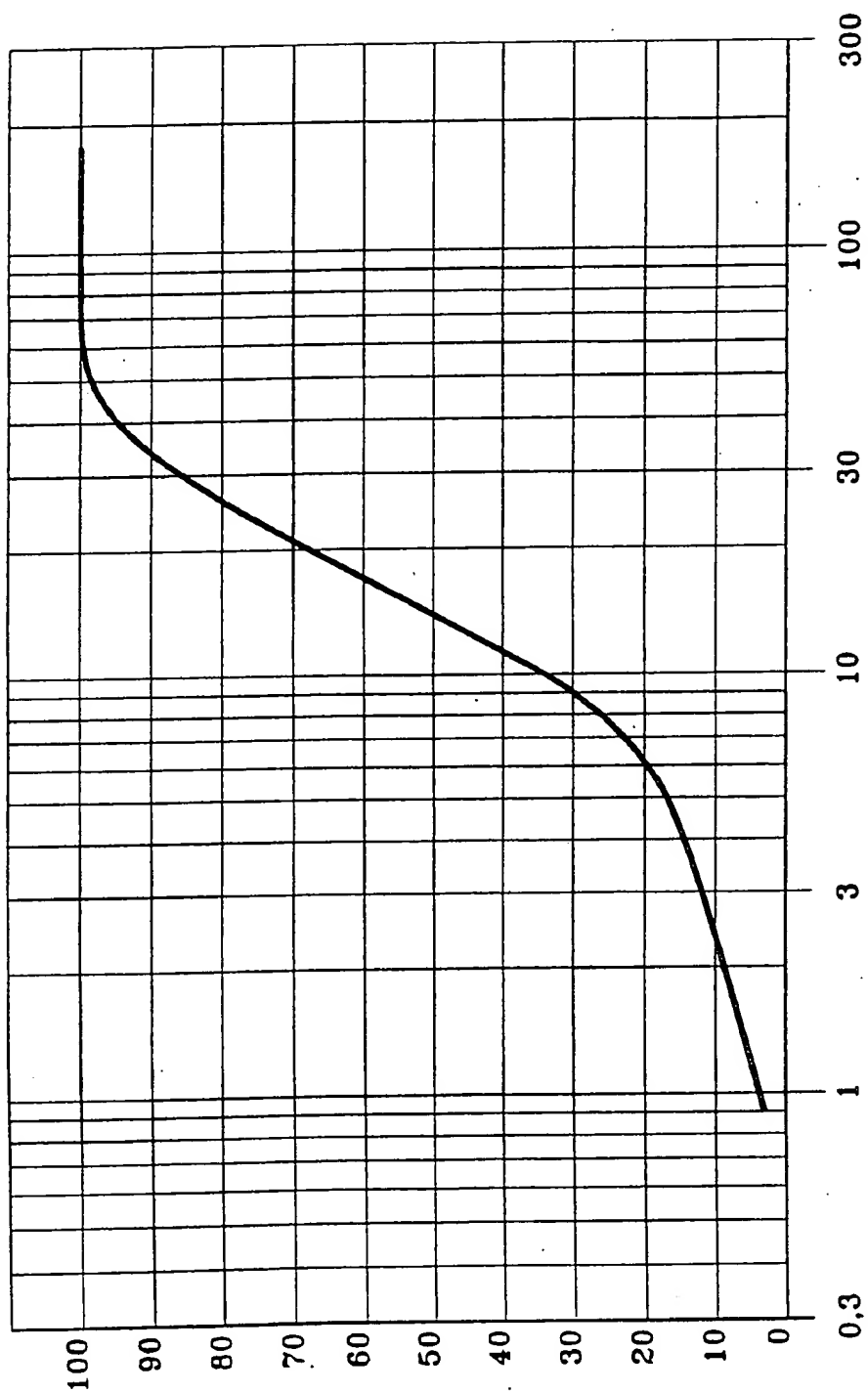


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 B01D53/68 B01D53/50 B01J20/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B01D B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,93 04983 (SOLVAY S.A.) 18 March 1993 see page 3, line 15 - page 4, line 5; figure 1 ---	1-3, 12-16
A	EP,A,0 301 272 (WAAGNER-BIRO AG) 1 February 1989 see claims 1-6; example 1; table 1 ---	1-3, 12-14
A	WO,A,88 00672 (DVIRKA ET AL.) 28 January 1988 see page 7, paragraph 4 - page 8, paragraph 3; claims 1-18 ---	1-3, 12-18
A	WO,A,86 05714 (CHURCH & DWIGHT CO. INC.) 9 October 1986 see page 10, line 16 - line 24 see page 15, line 5 - line 28 --- -/--	1-3, 12-16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">17 March 1995</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">29.03.95</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Eijkenboom, A</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 95/00116

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 588 569 (INTERMOUNTAIN RESEARCH & DEVELOPMENT CORP.) 13 May 1986 see column 6, line 27 - column 8, line 15; claims 1-25 ---	1-3, 10-16
A	EP,A,0 463 367 (GENERAL ELECTRIC ENVIRONMENTAL SERVICES INC.) 2 January 1992 see claims 1-16 ---	1-3, 12-14
A	US,A,4 960 445 (RESEARCH-COTTRELL) 2 October 1990 see the whole document ---	1-3,12, 16
A	EP,A,0 161 497 (WAAGNER-BIRO AG) 21 November 1985 see page 2, line 19 - page 3, line 1; claims 1-10; figures 1-3 ---	1-3, 12-16
A	US,A,4 555 391 (INTERMOUNTAIN RESEARCH & DEVELOPMENT CORP.) 26 November 1985 see column 6, line 4 - line 50; claims 1-23; figure 1; examples 1-3 ---	1-3, 10-16
A	US,A,3 589 863 (THE DOW CHEMICAL CO.) 29 June 1971 see the whole document -----	1-3, 10-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/00116

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9304983	18-03-93	BE-A- 1005291	22-06-93
		AU-A- 2481192	05-04-93
		CZ-A- 9400536	13-07-94
		EP-A- 0603218	29-06-94
		FI-A- 941119	09-03-94
		NO-A- 940828	09-03-94
EP-A-0301272	01-02-89	AT-B- 388883	11-09-89
		AT-B- 388312	12-06-89
		US-A- 5096680	17-03-92
WO-A-8800672	28-01-88	US-A- 4681045	21-07-87
		EP-A- 0274475	20-07-88
WO-A-8605714	09-10-86	US-A- 4664893	12-05-87
		CA-A- 1257764	25-07-89
		DE-D- 3689163	18-11-93
		DE-T- 3689163	03-02-94
		EP-A,B 0217928	15-04-87
US-A-4588569	13-05-86	NONE	
EP-A-0463367	02-01-92	US-A- 5118480	02-06-92
		DE-D- 69107126	16-03-95
		JP-A- 7011264	13-01-95
US-A-4960445	02-10-90	NONE	
EP-A-0161497	21-11-85	NONE	
US-A-4555391	26-11-85	NONE	
US-A-3589863	29-06-71	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

internationale No

PCT/EP 95/00116

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01D53/68 B01D53/50 B01J20/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 B01D B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,93 04983 (SOLVAY S.A.) 18 Mars 1993 voir page 3, ligne 15 - page 4, ligne 5; figure 1 ---	1-3, 12-16
A	EP,A,0 301 272 (WAAGNER-BIRO AG) 1 Février 1989 voir revendications 1-6; exemple 1; tableau 1 ---	1-3, 12-14
A	WO,A,88 00672 (DVIRKA ET AL.) 28 Janvier 1988 voir page 7, alinéa 4 - page 8, alinéa 3; revendications 1-18 --- -/-	1-3, 12-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

17 Mars 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29.03.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Eijkenboom, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No
PCT/EP 95/00116

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO,A,86 05714 (CHURCH & DWIGHT CO. INC.) 9 Octobre 1986 voir page 10, ligne 16 - ligne 24 voir page 15, ligne 5 - ligne 28 ---	1-3, 12-16
A	US,A,4 588 569 (INTERMOUNTAIN RESEARCH & DEVELOPMENT CORP.) 13 Mai 1986 voir colonne 6, ligne 27 - colonne 8, ligne 15; revendications 1-25 ---	1-3, 10-16
A	EP,A,0 463 367 (GENERAL ELECTRIC ENVIRONMENTAL SERVICES INC.) 2 Janvier 1992 voir revendications 1-16 ---	1-3, 12-14
A	US,A,4 960 445 (RESEARCH-COTTRELL) 2 Octobre 1990 voir le document en entier ---	1-3,12, 16
A	EP,A,0 161 497 (WAAGNER-BIRO AG) 21 Novembre 1985 voir page 2, ligne 19 - page 3, ligne 1; revendications 1-10; figures 1-3 ---	1-3, 12-16
A	US,A,4 555 391 (INTERMOUNTAIN RESEARCH & DEVELOPMENT CORP.) 26 Novembre 1985 voir colonne 6, ligne 4 - ligne 50; revendications 1-23; figure 1; exemples 1-3 ---	1-3, 10-16
A	US,A,3 589 863 (THE DOW CHEMICAL CO.) 29 Juin 1971 voir le document en entier -----	1-3, 10-14

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No
PCT/EP 95/00116

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO-A-9304983	18-03-93	BE-A-	1005291	22-06-93
		AU-A-	2481192	05-04-93
		CZ-A-	9400536	13-07-94
		EP-A-	0603218	29-06-94
		FI-A-	941119	09-03-94
		NO-A-	940828	09-03-94

EP-A-0301272	01-02-89	AT-B-	388883	11-09-89
		AT-B-	388312	12-06-89
		US-A-	5096680	17-03-92

WO-A-8800672	28-01-88	US-A-	4681045	21-07-87
		EP-A-	0274475	20-07-88

WO-A-8605714	09-10-86	US-A-	4664893	12-05-87
		CA-A-	1257764	25-07-89
		DE-D-	3689163	18-11-93
		DE-T-	3689163	03-02-94
		EP-A, B	0217928	15-04-87

US-A-4588569	13-05-86	AUCUN		

EP-A-0463367	02-01-92	US-A-	5118480	02-06-92
		DE-D-	69107126	16-03-95
		JP-A-	7011264	13-01-95

US-A-4960445	02-10-90	AUCUN		

EP-A-0161497	21-11-85	AUCUN		

US-A-4555391	26-11-85	AUCUN		

US-A-3589863	29-06-71	AUCUN		

PTO 03-3512

CY=WO DATE=19950727 KIND=A1
PN=95-19835

REACTIVE COMPOSITION AND METHOD FOR PURIFYING A HYDROGEN CHLORIDE-
CONTAINING GAS

[Composition réactive et procédé pour l'épuration d'un gaz contenant du
chlorure d'hydrogène.]

Nilo Fagiolini

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. May 2003

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10): WO
DOCUMENT NUMBER	(11):
DOCUMENT KIND	(12): A1 (13): Published Application
PUBLICATION DATE	(43): 19950727
PUBLICATION DATE	(45):
APPLICATION NUMBER	(21):
APPLICATION DATE	(22): 19950112
ADDITION TO	(61):
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51): B01D 53/68, 53/50, B01J 20/04
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):
PRIORITY COUNTRY	(33): IT
PRIORITY NUMBER	(31): MI94A000078
PRIORITY DATE	(32): 19940120
INVENTOR	(72): Nilo Fagiolini
APPLICANT	(71): SOLVAY, SA
TITLE	(54): REACTIVE COMPOSITION AND METHOD FOR PURIFYING A HYDROGEN CHLORIDE- CONTAINING GAS
FOREIGN TITLE	(54A): Composition réactive et procédé pour l'épuration d'un gaz contenant du chlorure d'hydrogène

The invention pertains to the purification of gas containing /1*
hydrogen chloride.

It pertains more especially to a reactive composition with a sodium bicarbonate base, which can be used to purify a gas containing hydrogen chloride.

Incineration is a technology which is tending to become the norm for eliminating domestic, or municipal solid waste. Incineration of domestic solid waste is accompanied by the formation of smoke generally containing hydrogen chloride. It is imperative to eliminate the hydrogen chloride from the smoke, before expelling it into the atmosphere.

A known process for purifying smoke containing hydrogen chloride consists of treating the smoke with sodium bicarbonate in order to decompose the hydrogen chloride, and to form sodium chloride.

A process has been particularly proposed in which sodium bicarbonate is injected in a powder state into the smoke leaving the incinerator, and the smoke thus treated is then sent to the filter (SOLVAY & Co., brochure TR. 895/5c-B-1-1290). In this known process, the smoke is at a temperature of 260°C at the area of injection of the sodium bicarbonate. It is used in a calibrated powder state, obtained by grinding, 90% of its weight being in the state of particles with a diameter less than 16 μm .

*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

In practice, the sodium bicarbonate powder used in this known process contains sodium monocarbonate.

It has now been found that it is possible to optimize the effectiveness of the known process which was just described by selecting sodium bicarbonate of a well defined quality.

The invention pertains then to a solid powdered reactive composition for purifying a gas containing hydrogen chloride, said reactive composition including more than 98% in weight of sodium bicarbonate, and less than 2% in weight of sodium monocarbonate, and having a particle size distribution defined by an average particle diameter less than 0.050 mm, and a particle size ratio less than 5. /2

In the reactive composition according to the invention, the sodium bicarbonate, and the sodium monocarbonate are considered to be in the anhydrous state.

According to the invention, the reactive composition contains more than 98% (preferably at least 99%) in weight of sodium bicarbonate, and less than 2% (preferably at the most 1%) in weight of sodium monocarbonate. It can eventually contain other impurities usually accompanying commercial sodium bicarbonate, in particular sodium chloride.

The reactive composition according to the invention is a powdered solid. An important characteristic of the reactive composition according to the invention resides in its particle size distribution, which is characterized by an average particle diameter D_m less than

0.050 mm (preferably at the most equal to 0.030 mm), and a particle size ratio σ less than 5 (preferably at the most equal to 3).

In the reactive composition according to the invention, the average diameter D_m , and the particle size ratio σ are defined by the following relations

$$D_m = \frac{\sum n_i \cdot D_i}{\sum n_i}, \quad \sigma = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

in which n_i designates the frequency (in weight) of the particles with a diameter D_i , and D_{90} (respectively D_{50} and D_{10}) represent the diameter for which 90% (respectively 50% and 10%) of the reactive composition's particles (expressed in weight) have a diameter less than D_{90}

(respectively D_{50} and D_{10}). These particle size parameters are defined by the laser ray diffraction analysis method using a SYMPATEC measurement device, HELOS 12LA model made by SYMPATEC GmbH.

The reactive composition according to the invention is specially 3 designed for purifying smoke originating from furnaces incinerating domestic solid waste. This smoke generally contains sulfur dioxide in addition to hydrogen chloride. It has been observed that the reactive composition according to the invention effectively purifies this smoke of hydrogen chloride, and sulfur dioxide.

In the reactive composition according to the invention, the sodium bicarbonate constitutes the main active compound. In addition, the sodium carbonate content, and the particle size distribution constitute two interdependent parameters. On the one hand, it has

been observed that, all else being equal, an excessive sodium carbonate content tends to cause agglutination of the reactive composition's particles, thus reducing its effectiveness. On the other hand, the reactive composition's particle size distribution must respect a compromise, knowing that a fine particle size will favor the reaction with the hydrogen chloride of the gas treated, while a larger particle size will favor the later separation of the reaction's solid products. Practically, the specially recommended reactive compounds are the ones for which the ponderal content in sodium bicarbonate is 99 to 99.9%, the ponderal content in sodium monocarbonate is 0.1 to 1%, the average particle diameter is 0.010 to 0.030 mm, and the particle size ratio is 1 to 3. The optimal values of the particle size parameters are related to the means used for separating the solid products of the reactive composition's reaction with the hydrogen chloride, and if necessary, the sulfur dioxide of the gas treated. In effect, it was shown that these reaction products have a particle size distribution directly related to that of the reactive composition.

One method for producing the reactive composition according to the invention, especially suited to the particular case in which an electrostatic filter is used as means for separating the previously mentioned reaction products, is the one in which the average particle size is 0.020 to 0.030 mm, and the particle size ratio is 1.25 to 2.50. A preferred variant of this method for producing the

/4

invention is the one in which at least 90% in weight of the particles have a diameter equal to, or less than 0.055 mm, and at the most 10% in weight have a diameter less than 0.006 mm.

Another method for producing the reactive composition according to the invention, especially suited to the particular case in which a filter of the filter cloth type (for example, a bag filter) is used as means for separating the previously mentioned reaction products is the one in which the average particle diameter is 0.010 to 0.020 mm, and the particle size ratio is 1 to 3. A preferred variant of this other method for producing the invention is the one in which at least 90% in weight of the particles have a diameter equal to, or less than 0.035 mm, and at the most 10% in weight have a diameter less than 0.005 mm.

The reactive composition according to the invention is generally obtained by grinding raw commercial sodium bicarbonate powder. The powder's composition, and its particle size play an important role in the quality of the reactive composition according to the invention.

According to a specially recommended method for producing the reactive composition according to the invention, it is obtained by grinding a powder which contains more than 98% (preferably at least 99%) in weight of sodium bicarbonate, and less than 2% (preferably a maximum of 1%) in weight of sodium monocarbonate, and which has particle size distribution such that at least 85% in weight of its particles have a diameter less than 0.500 mm, and at the most 25% in weight of its particles have a diameter less than 0.040 mm. In

conformity with a preferred variant of the this method for producing the invention, the powder used in the grinding has a particle size distribution such that, for 100 ponderal units of its particles, 85 units have a diameter less than 0.250 mm, 50 to 70 units have a diameter less than 0.125 mm, 30 to 50 units have a diameter less than 0.090 mm, and at least 25 units have a diameter less than 0.045 mm. /5

In the specially recommended production method which was just described, the grinding conditions constitute an important parameter. In particular, it is important to adjust the grinding in order to avoid unwanted, or excessive thermal decomposition of the sodium bicarbonate in the powder, through the effect of the heat released by the grinding. The optimal grinding parameters are directly related to other parameters, such as the grinder used, the particle size of the powder to be ground, and its content in sodium bicarbonate, and mon carbonate, the particle size distribution desired for the reactive composition according to the invention, as well as its content in sodium bicarbonate, and mon carbonate. In practice, the optimal grinding parameters can be determined easily in each particular case through routine laboratory work.

All else being equal, the reactive composition according to the invention has optimal effectiveness as a reagent purifying smoke with hydrogen chloride, and if necessary, with sulfur dioxide. This effectiveness is revealed at the level of the excess of reactive composition needed for decomposing a defined fraction of hydrogen

chloride, and sulfur dioxide from the gas in relation to the stoichiometric amount.

The reactive composition according to the invention has an interesting use for purifying residual smoke from the incineration of domestic solid waste.

The invention then also pertains to a process for purifying smoke containing hydrogen chloride, according to which a reactive composition according to the invention, containing sodium bicarbonate, is introduced into the smoke at a temperature of 125 to 600°C, and the smoke is then subjected to dust collection.

In the process according to the invention, the reactive composition is introduced into the smoke in a solid state. In general, the reactive composition is introduced into a current of the smoke circulating inside a reaction chamber. Inside it, the sodium /6 bicarbonate decomposes the smoke's hydrogen chloride creating sodium chloride. The function of collecting the smoke's dust is to extract the sodium chloride particles created. It can be done by any known appropriate means, for means by mechanical separation in a cyclone, filtration through a filter cloth, or by electrostatic separation. In the implementation of the process according to the invention, it is necessary to provide for sufficient time for the reaction of the sodium bicarbonate with the smoke's hydrogen chloride, before subjecting it to dust collection. In practice, it has been shown to be advantageous that the dust collection be done more than 2 seconds

(preferably in a time between 2.5 to 6 seconds) after finishing the introduction of the reactive composition into the smoke.

The process according to the invention has a specially advantageous use for purifying smoke originating from the incineration of domestic solid waste. In this particular use of the process according to the invention, the solid product recovered from the dust collection generally contains, in addition to sodium chloride, sodium sulfate, polyvalent metals in the metallic, or combined state, as well as sodium carbonate. This solid product can be processed in the manner explained in the international patent claim WO 93/04983 [(SOLVAY (Société anonyme))].

The peculiarities, and details of the invention will emerge from the following description of the attached sketches.

Figure 1 diagrammatically shows a domestic solid waste incineration facility using the process according to the invention;

Figures 2, and 3 are two diagrams reproducing the cumulative particle size distributions of two particular methods for producing the reactive composition according to the invention.

The incineration facility shown in Fig. 1 includes an incineration furnace 1 (partially represented), a waste-heat boiler 2, a vertical tubular reaction chamber 3, a dust collection device 4, and a smoke stack 5. The dust collection device 4 includes a cyclone 6, followed by a set 7 of electrostatic filters. In a variant, the facility can include a filter cloth filter, a bag filter

/7

for example, in replacement, or below the set of electrostatic filters 7.

The reaction chamber 2 is equipped with an injector 8 connected to a device 14 supplying a reactive composition.

During the use of the Fig. 1 facility, the incineration furnace 1 generates smoke filled with hydrogen chloride, sulfur dioxide, and other gaseous, and solid impurities, among which are heavy metals. This smoke leaves the furnace 1, goes through the boiler 2 in which a portion of its sensitive heat is recovered, then arrives, via a flue 9, in the lower part of the reaction chamber 3, below the injector 8. The injector 8 is otherwise supplied with a powdered reactive composition according to the invention, originating from the supply device 14, whose operation will be explained below. Thus, in chamber 3, the smoke is treated with the reactive composition coming from injector 8, the result of which is to decompose the hydrogen chloride, and the sulfur dioxide in the smoke, with the formation of sodium chloride, and sodium sulfate particles. When it leaves the reaction chamber 3, the smoke goes into the dust collection device 4 where the solid matter it contains is separated, in particular the heavy metals, as well as the sodium chloride, and sodium sulfate formed in the reaction chamber 3. The purified smoke is then transferred as is to smoke stack 5.

The reactive composition used to supply the injector 8 originates from the supply device 14. This includes a silo 10, containing the

commercial sodium bicarbonate powder, and a grinder **11** first feed from the silo **10** by means of a vibrating distributor **12**. The grinder **11** is the attrition type, in which the attrition energy is communicated to the material to be ground using an air flow (Kirk Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Volume 21, 1983, page 157). The grinder has /8 a sifter element. It is connected to the injector **8** using a pipe **13**.

The following examples are used to illustrate the invention.

Example 1.

The incineration of domestic solid waste was done in an industrial facility of the type described above, referring to Fig. 1. When output from the incineration furnace, the smoke had the following characteristics:

Ponderal composition (mg/Nm ³)
HCl: 1300
SO ₂ : 200
Temperature: 250°C
Flow: 3500 Nm ³ /h

Commercial sodium bicarbonate, with the following characteristics, was used in addition.

Ponderal composition	
NaHCO ₃ : > 99%	
Na ₂ CO ₃ : < 1%	
Particle size distribution:	
Diameter (mm)	Ponderal fraction (%)
< 0.250	> 85
< 0.125	50 - 70
< 0.088	30 - 50
< 0.044	< 25

This commercial sodium bicarbonate was ground in a RTM 300-S attrition grinder, made by STM, s.n.c.. The grinder's operation was adjusted in order to obtain a reactive composition with the particle size distribution shown in Figure 2, and the following ponderal composition: /9

NaHCO_3 : > 99%

Na_2CO_3 : < 1%

Figure 2 reproduces the cumulative particle size distribution of the reactive composition recovered from the grinder. In this figure, the x axis represents the particle diameter, expressed in microns, and the y axis represents the cumulated ponderal fraction, expressed in % of the undersize.

The reactive composition recovered from grinding was immediately injected as is into the smoke, at a rate corresponding more or less to 1.6 mole of NaHCO_3 per mole of $(\text{HCl} + \text{SO}_2)$ of the smoke. The smoke thus treated then underwent dust collection using an electrostatic filter.

The composition of the smoke after the purifying, and dust collection treatment was analyzed.

HCl : 200 mg/ Nm^3

SO_2 : 10 mg/ Nm^3

Example 2.

The Example 1 test was done again with smoke having the following characteristics upon leaving the incineration furnace:

Ponderal composition (mg/ Nm^3)

HCl: 647
SO ₂ : 100
Temperature: 167°C
Flow: 36000 Nm ³ /h

The same commercial sodium bicarbonate powder as in example 1 was used. The conditions for grinding the powder were however modified in order to obtain a reactive composition with the cumulative particle size distribution shown in Fig. 3 (the x, and y axes are identical /10 to the ones in Fig. 2), and the following ponderal composition:

NaHCO₃: > 99%

Na₂CO₃: < 1%

The reactive composition recovered from grinding was immediately injected as such into the smoke, at a rate corresponding more or less to 1.2 mole of NaHCO₃ per mole of (HCl+SO₂) of the smoke. The smoke thus treated then underwent dust collection using a filter cloth filter.

The composition of the smoke after the purifying, and dust collection treatment was analyzed.

HCl: 5 mg/Nm³

SO₂: < 10 mg/Nm³

CLAIMS

/11

1. Solid powdered reactive composition for purifying a gas containing hydrogen chloride, said reactive composition including more than 98% in weight of sodium bicarbonate, and less than 2% in weight of sodium monocarbonate, and having a particle size distribution

defined by an average particle diameter less than 0.050 mm, and a particle size ratio less than 5.

2. Reactive composition according to Claim 1, characterized by the fact that the ponderal content in sodium bicarbonate is at least 99%, the ponderal content in sodium monocarbonate is at the most 1%, the average particle size is at the most equal to 0.030 mm, and the particle size ratio is at least equal to 3.

3. Reactive composition according to Claim 2, characterized by the fact that the ponderal content in sodium bicarbonate is from 99 to 99.9%, the ponderal content in sodium monocarbonate is from 0.1 to 1%, the average particle size is from 0.010 to 0.030 mm, and the particle size ratio is from 1 to 3.

4. Reactive composition according to Claim 3, characterized by the fact that the average particle size is from 0.020 to 0.030 mm, and the particle size ratio is from 1.25 to 2.50.

5. Reactive composition according to Claim 4, characterized by the fact that it consists of particles of which at least 90% in weight have a diameter equal to, or less than 0.055mm, and of which at least 10% in weight have a diameter less than 0.006 mm.

6. Reactive composition according to Claim 4 or 5, with the cumulative particle size distribution shown in Figure 2.

7. Reactive composition according to Claim 3, characterized /12
by the fact that the average particle size is from 0.010 to 0.020 mm, and the particle size ratio is from 1 to 3.

8. Reactive composition according to Claim 7, characterized by the fact that it consists of particles of which at least 90% in weight have a diameter equal to, or less than 0.035mm, and of which at least 10% in weight have a diameter less than 0.005 mm.

9. Reactive composition according to Claim 7 or 8, with the cumulative particle size distribution shown in Figure 3.

10. Reactive composition according to any one of Claims 1 to 9, obtained by grinding a powder which contains more than 98% in weight of sodium bicarbonate, and less than 2% in weight of sodium monocarbonate, and which has particle size distribution such that at least 85% in weight of its particles have a diameter less than 0.500 mm, and at the most 25% in weight of its particles have a diameter less than 0.040 mm.

11. Reactive composition according to Claim 10, characterized by the fact that the powder has a particle size distribution such that, for 100 ponderal units of its particles, 85 units have a diameter less than 0.250 mm, 50 to 70 units have a diameter less than 0.125 mm, 30 to 50 units have a diameter less than 0.090 mm, and at least 25 units have a diameter less than 0.045 mm.

12. Reactive composition according to Claim 10 or 11, characterized by the fact that the powder contains at least 99% in weight of sodium bicarbonate, and at the most 1% in weight of sodium monocarbonate.

13. Reactive composition according to any one of Claims 1 to 12, for purifying residual smoke from the incineration of domestic solid waste.

14. Process for purifying smoke containing hydrogen chloride, /13 according to which a reactive composition according to one of Claims 1 to 13, is introduced into the smoke at a temperature of 125 to 600°C, and the smoke is then subjected to dust collection.

15. Process according to Claim 14, characterized by the fact that the dust collection includes an electrostatic separation, and in that the reactive composition that is introduced into the smoke is in conformity with any one of Claims 4 to 6.

16. Process according to Claim 13, characterized by the fact that the dust collection includes filtration through a filter cloth, and in that the reactive composition that is introduced into the smoke is in conformity with any one of Claims 7 to 9.

17. Process according to any one of Claims 14 to 16, characterized by the fact that the dust collection is done more than 2 seconds after finishing the introduction of the reaction composition into the smoke.

18. Process according to Claim 17, characterized by the fact that the time between finishing the introduction of the reaction composition into the smoke, and the dust collection is from 2.5 to 6 seconds.

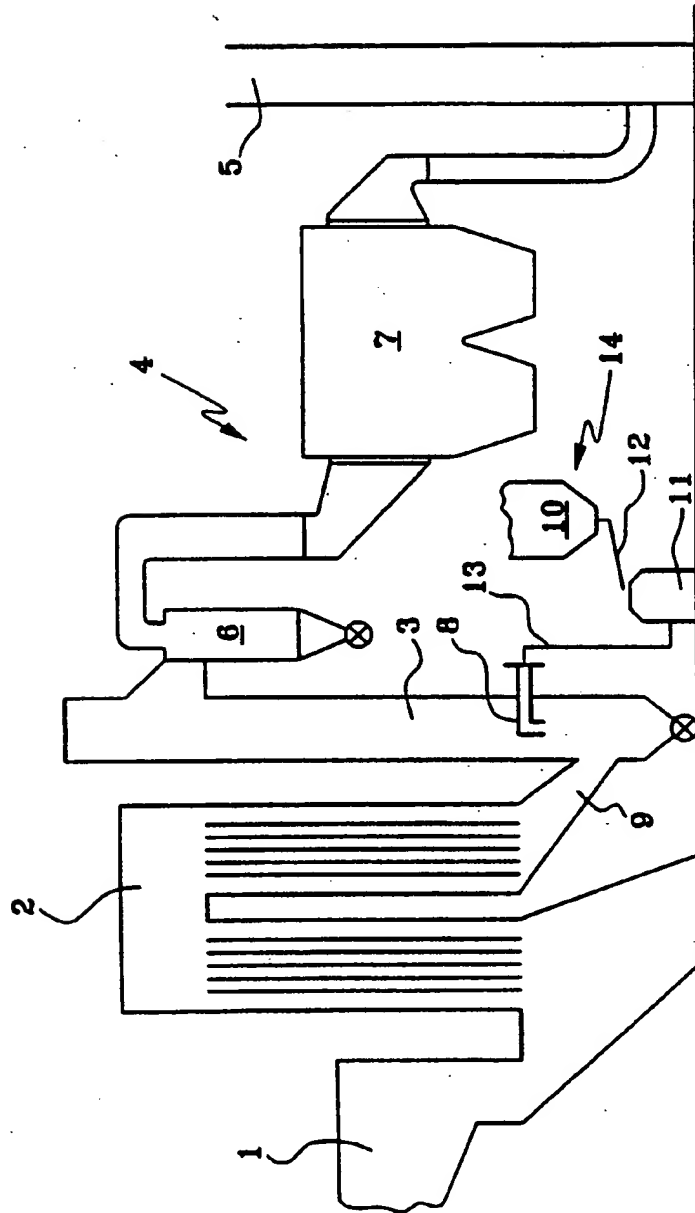
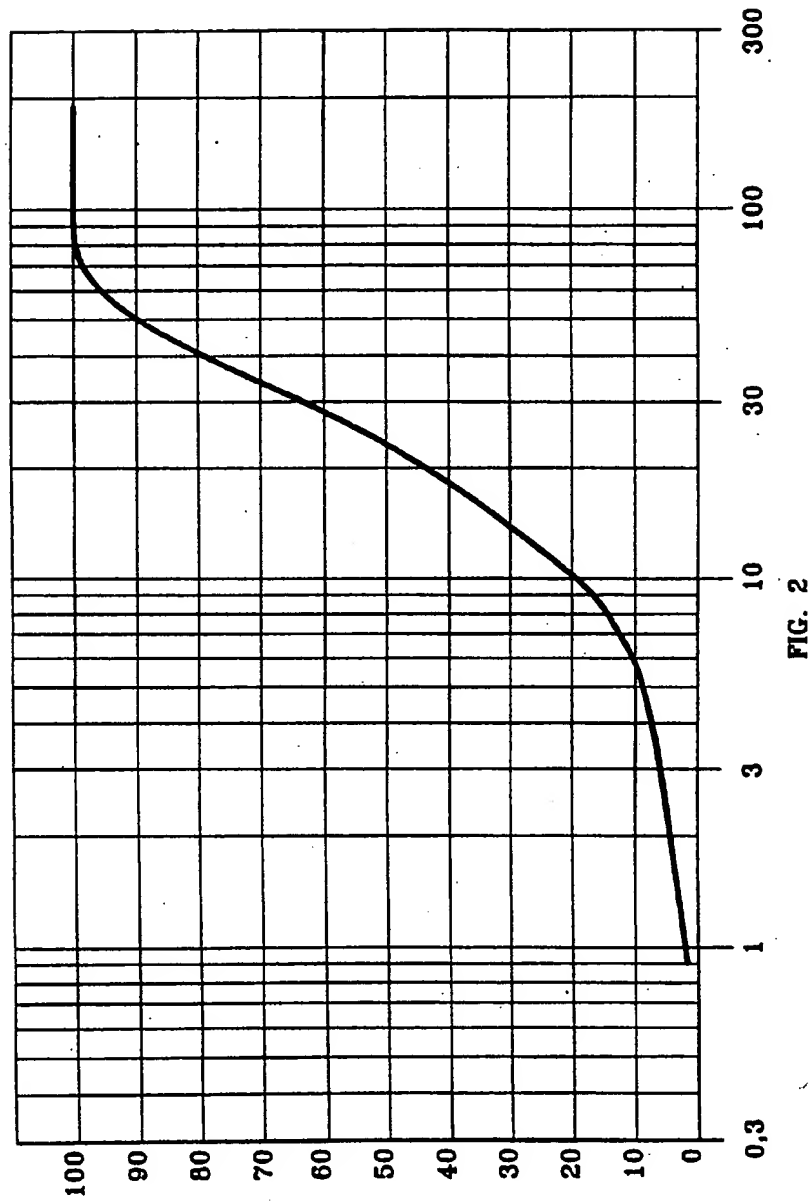


FIG. 1



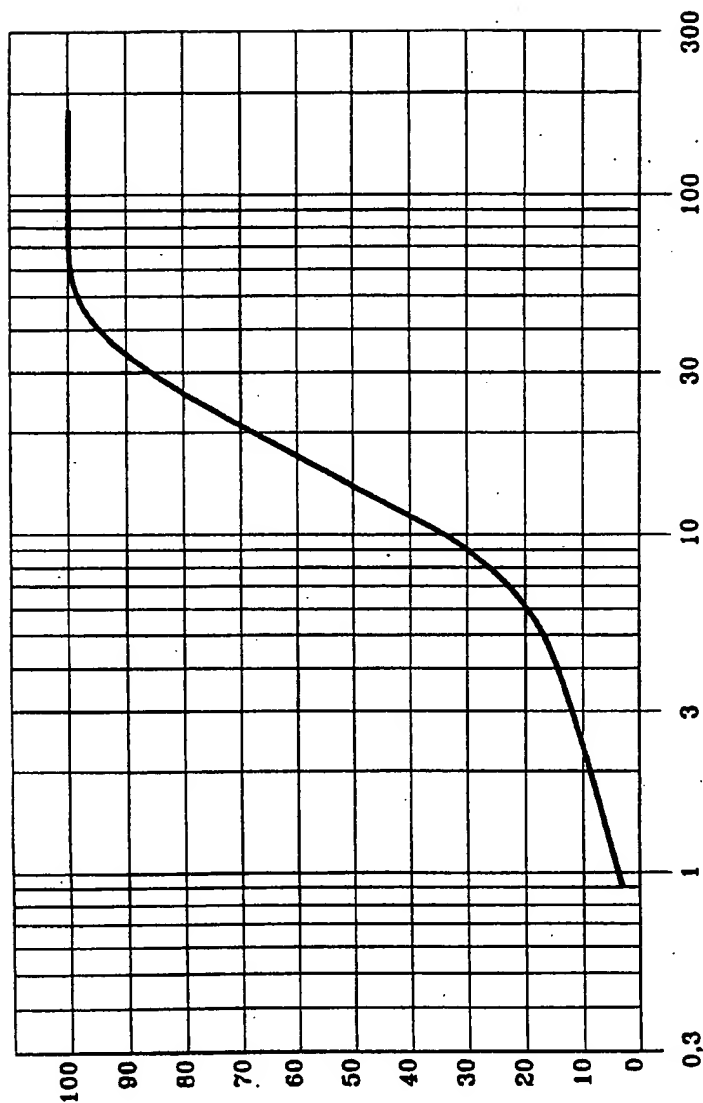


FIG. 3